

551,226

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087603 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 24/32**,
24/26, C09K 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003006

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2004 (22.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10314599.0 31. März 2003 (31.03.2003) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MANG, Thomas [DE/DE]; Saalangerstrasse
40, 82377 Penzberg (DE).

(74) Anwalt: WIBBELMANN, Jobst; Wuesthoff &
Wuesthoff, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF A CROSS-LINKED POLYMER COMPOSITION AS A WATER-ABSORBING CONSTITUENT IN SEAL-
ING AND ABSORPTION MATERIALS, AND AS AN ADMIXTURE FOR CONCRETE

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINER VERNETZTEN POLYMERZUSAMMENSETZUNG ALS WASSERAUFNEH-
MENDE KOMPONENTE IN DICHTUNGS- UND ABSORPTIONSMATERIALIEN SOWIE ALS BETONZUSATZ

(57) Abstract: The invention relates to the use of a cross-linked polymer composition containing at least one polymer based on non-
ionic hydrophilic acrylates and/or methacrylates, as a water-absorbing constituent in concrete or sealing and absorption materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung einer vernetzten Polymerzusammensetzung, die zumindest ein
Polymer auf Basis von nichtionischen hydrophilen Acrylaten und/oder Methacrylaten enthält als wasseraufnehmende Komponente
in Beton oder Dichtungs- und Absorptionsmaterialien.

WO 2004/087603 A1

Verwendung einer vernetzten Polymerzusammensetzung als wasseraufnehmende Komponente in Dichtungs- und Absorptionsmaterialien sowie als Betonzusatz

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen, die sich zur Aufnahme von wässrigen Flüssigkeiten beispielsweise in Dichtungs- und Absorptionsmaterialien eignen.

Stand der Technik

Wasseraufnehmende oder wasserquellende Polymerzusammensetzungen sind bereits seit langem bekannt.

So beschreibt die WO 99/35208 eine wasserquellende Dichtungszusammensetzung, die neben einer Matrix aus Elastomer-Komponenten darin eingelagert teilchenförmige wasseraufnehmende Materialien umfasst. Die wasseraufnehmenden Materialien werden durch teilchenförmige Materialien gebildet bei denen es sich um eine Kombination aus Polysacchariden und weiteren für Wasser hochsaugaktiven synthetischen Polymeren handelt. Diese zusätzlich verwendeten hochsaugaktiven Materialien sind Polymere in Form von stark quellendem Granulat oder Pulver. Als besonders geeignet werden lineare (Meth)acrylsäurepolymere und- copolymere mit einem gewichtsmittlerem Molekulargewicht von 5.000 bis 70.000 und quervernetzte (Meth)acrylsäurepolymere und- copolymere mit einem gewichtsmittlerem Molekulargewicht von 1.000.000 bis 5.000.000 angegeben. Die Teilchen der Kombination haben dann eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise 400 bis 800 µm. Die in dieser Entgegenhaltung beschriebenen wasserquellenden Dichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere für sogenannte vorgeformte Dichtungen, wie sie zum Abdichten von Bauwerken im Hoch-, Tief- oder Tunnelbau und im industriellen Bauwesen eingesetzt werden.

Die WO 00/78888 offenbart einkomponentige Dichtungsmassen, die in pastöser Form auf Bauteile aufgetragen werden können und dort zum Aushärten gebracht werden. Solche Dichtungsmassen werden im Hoch-, Tief- und Ingenieurbau eingesetzt und umfassen regelmäßig eine Matrix aus unvernetzten Silikonölen, Polysulfiden und/oder Polyurethanvorpolymeren. Der Vernetzer dient dazu, aus dem Matrixmaterial durch Vernetzungsreaktionen ein Elastomer zu bilden. Als wasserquellende bzw. wasseraufnehmende Komponente enthalten die Dichtungsmassen ein teilchenförmiges was-

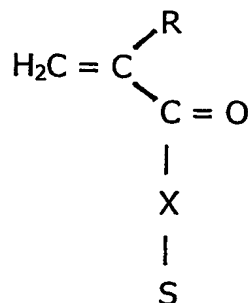
seraufnehmendes Material, das wiederum aus einer Kombination von Polysacchariden und Polymeren, wie zuvor beschrieben, gebildet wird.

Es besteht ganz allgemein ein großer Bedarf an Abdichtmaterial in der Bauindustrie. Die Abdichtmaterialien werden eingesetzt, um Fugen und Risse im Grundwasserbereich oder in Kanälen und Tunnels gegen eindringendes Wasser weitgehend abzudichten. Im Stand der Technik werden hierzu verschiedene Materialien vorgestellt, die aus Flüssigkeiten, Pasten oder Bändern bestehen. Besonders wirkungsvoll sind dabei wasserquellende Dichtmaterialien, die das eindringende Wasser aufnehmen und ihr Volumen vergrößern. Durch den in Folge der Wasseraufnahme entstehenden Quell- und Anpressdruck bleibt ein Fuge oder Riss auch nach Bewegungen, wie beispielsweise Setzungen, immer dicht verschlossen.

Ein besonderes Problem solcher wasserquellenden Abdichtmaterialien besteht darin, dass sich nicht nur eine beträchtliche Abnahme der Quelleigenschaften gegenüber elektrolythaltigem Wasser zeigt, sondern auch, dass bei wiederkehrenden Quell- und Trocknungszyklen insgesamt eine beträchtliche Abnahme der wasseraufnehmenden Eigenschaften zu beobachten ist.

Aufgabe der Erfindung war es folglich, ein polymeres Absorptionsmaterial anzugeben, das einerseits eine ausreichende Absorptionsfähigkeit gegenüber elektrolythaltigem Wasser zeigt und das auch bei wiederkehrenden Quell- und Trocknungszyklen, insbesondere bei elektrolythaltigem Wasser, seine wasseraufnehmenden bzw. wasserquellenden Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtert.

Diese Aufgabe wird durch eine gegebenenfalls vernetzte Polymerzusammensetzung gelöst, die zumindest ein Polymer auf Basis von nichtionischen hydrophilen Acrylaten und/oder Methacrylaten enthält. Nichtionische hydrophile Acrylate und/oder Methacrylate entsprechen vorzugsweise der allgemeinen Formel:



5 worin R = H oder eine Methylgruppe, X = O oder NH und S eine nichtionische Gruppe ist und hydrophile Eigenschaften vermittelt. Eine nichtionische Gruppe, die hydrophile Eigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung vermittelt, ist beispielsweise eine Polyalkylenglykolkette. Eine solche Kette kann verzweigt oder linear sein und weitere Substituenten tragen. Vorzugsweise entspricht die Kette der Formel $-(CH_2CH_2O)_mZ$ mit $m = 3$ bis 1.000 und $Z = H$ oder C_1 - C_4 -Alkylrest. Besonders bevorzugt werden solche Polyalkylenglykolketten, bei denen $m = 5$ bis 200.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere müssen nicht ausschließlich aus den nichtionischen hydrophilen Acrylaten oder Methacrylaten als Monomereinheiten aufgebaut sein, sondern können zusätzlich weitere Monomerbausteine enthalten, bei denen es sich um übliche Acrylsäureester, Acrylsäureamide und gegebenenfalls substituierte Derivate dieser (Meth)acrylsäurederivate handelt. Als Comonomere können auch Acrylsäurederivate mit ionischen funktionellen Gruppe in gewissen Mengen toleriert werden.

15 Erfindungsgemäß werden vorzugsweise solche Polymere bereitgestellt, bei denen die nichtionischen hydrophilen Acrylate und/oder (Meth)acrylate einen molaren Anteil von mindestens 30 % ausmachen.

20 Üblicherweise können die erfindungsgemäßen Polymere als lineare oder verzweigte Polymere oder Copolymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 50.000 bis 5.000.000 vorliegen.

25 Die Seitenkette S als nichtionische Gruppe, welche hydrophile Eigenschaften vermittelt, umfasst regelmäßig ein Oligomer oder Polymer mit einem Polymerisationsgrad zwischen 1 und 10^6 . Die hydrophilen Eigenschaften der Seitenkette werden durch strukturelle Einheiten, die zur Wasserstoffbrückenbindung fähig sind, verursacht. Eine Voraussetzung für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kann sein, dass in der Seitenkette Protonendonatoren, die sich beispielsweise aus Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Aminosäuren ableiten, vorgesehen werden. Andererseits kann auch das Vorhandensein von funktionellen Gruppen mit Akzeptoreigenschaft notwendig sein, was häufig das Vorhandensein von Atomen mit freien Elektronenpaaren bedingt. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Sauerstoff, Stickstoff, Halogen oder Phosphor. Vorteilhafte Gruppen sind Alkoxy-, Amino-, Amido-, Azo-, Cyano, Iso-

cyano-, Nitro-, oder Sulfoxy-gruppen. Besonders bevorzugt wird eine Seitengruppe S, bei der das Oligomer/Polymer ein Polyethylenglykol ist. Der Polymerisationsgrad der Seitenkette beträgt üblicherweise 1 bis 2.000 vorzugsweise 3 bis 1.000 und ganz besonders bevorzugt 5 bis 200.

Erfindungsgemäß können auch nichtionische hydrophile Acrylate oder Methacrylate eingesetzt werden, die unterschiedliche Polymerisationsgrade in der Seitenkette aufweisen.

Um den vielfältigen Anforderungen in der Praxis zu genügen, ist es üblicherweise erforderlich, die erfindungsgemäßen Polymere zu vernetzen. Als Vernetzer kommen üblicherweise hydrophile Vernetzer in Frage wie beispielsweise Diacrylate, Triacrylate, Dimethacrylate oder Trimethacrylate bzw. deren Amidderivate. Die Vernetzer werden in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerzusammensetzung (ohne Zusatzstoffe) eingesetzt. Idealerweise wird die Polymerzusammensetzung so vernetzt, dass die Acrylateinheiten über ein Ethylenglykol oder Polyethylenglykoleinheit oder einen mehrfunktionellen Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe von Ethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, 1,3-Butylenglykol-Dimethacrylat oder N,N'-Methylenbisacrylamid miteinander verbunden sind. Besonders vorteilhafte Eigenschaften ergeben sich, wenn als Monomer Methoxypolyethylenglykolmethacrylat, Hydroxypolyethylenglykolmethacrylat, Methoxypolyethylenglykolacrylat oder Hydroxypolyethylenglykolacrylat, sowie Mischungen, insbesondere mit einer Molmasse des Polyethylenglykols von 200 bis 15.000, vorzugsweise 300 bis 6.000, eingesetzt werden.

Als Polymerisationsverfahren können die üblichen Verfahren eingesetzt werden. Vorteilhafte Verfahren sind die inverse Suspensionspolymerisation und die Polymerisation in Substanz oder Lösung. Je nach Bedarf und gewählter Methode kann mit oder ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise bei 0 bis 250 °C, bevorzugt bei Temperaturen von 15 bis 150 °C. In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Reaktion in der Schmelze, d.h. mit vollständig oder teilweise geschmolzener Reaktionsmischung, durchzuführen. Das Polymerisationsprodukt kann in Form eines Gels vorliegen oder in Form eines Feststoffes. Falls ein Gel vorliegt, kann dies gegebenenfalls getrocknet und zermahlen werden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die vernetzten nichtionischen hydrophilen Polymere, wie vorstehend beschrieben, als teilchenförmiges wasseraufnehmendes oder wasserquellendes Material bereitgestellt. Die mittlere Teilchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 5.000 µm, vorzugsweise 25 bis 1.000 µm und besonders bevorzugt 100 bis 800 µm (Durchmesser).

Das erfindungsgemäße Material kann zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, die bei dem jeweils gewünschten Einsatzgebiet von Bedeutung sein können. Hierbei kann es sich beispielsweise um Gleitmittel, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe, Treibmittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel für Kautschuk, Vernetzungsbeschleuniger, Aktivatoren, Verzögerer, Vernetzungsmittel für Elastomere usw. handeln. Darüber hinaus können Füllstoffe vorliegen, wie gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Silicate, Sand, Mineralmehl wie Quarz, Talkum, Glimmer, Kreide, Kaolin, Leichtspat, Kalk, Dolomit, Basalt, Kieselgur, Baryt, Feldspat, Ruße, polymerer Hohlkugelpigmente, Holz, Holzmehl, Gummimehlstaub und quellfähige anorganische Tone wie Bentonite und derivatisierte Bentonite. Darüber hinaus können Polysaccharide, insbesondere Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginate, Caragenaan und ähnliche Verbindungen eingesetzt werden. Als Weichmacher können Mineralöl, paraffinischer, naphthenischer oder aromatischer Natur, Esterweichmacher wie Dioctylphthalat, auf Adipaten, Sebacaten basierende Esterweichmacher, Phosphorsäureester, Stearinsäure, Palmitinsäure, Rizinusöl, Baumwollsaatöl, Rapsöl, aber auch polymere Weichmacher, wie beispielsweise niedermolekulare Kautschuke verwendet werden.

Die Erfindung richtet sich auch auf die Verwendung der gegebenenfalls vernetzten Polymerzusammensetzung als Betonzusatzmittel. Die vernetzte Polymerzusammensetzung kann bei der Herstellung und Verarbeitung von Beton zugemischt werden. Dadurch lassen sich insbesondere die Fließ-, Abbinde- sowie Aushärteeigenschaften der Betonmischung besser an die Erfordernisse der Praxis anpassen. Darüber hinaus kann die vernetzte Polymerzusammensetzung auch zu Stabilisierungszwecken oder als Quellsprengmittel in Betonzubereitungen verwendet werden. Es hat sich gezeigt, dass die Polymere für den hier diskutierten Einsatzzweck auch unvernetzt vorliegen können.

Als weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wasserquellende Dichtungszusammensetzung bereitgestellt, die neben einer Matrix ein darin verteiltes, teilchenförmiges Material, wie vorstehend beschrieben, umfasst. Ein solches

Dichtungsmaterial kann beispielsweise als eine vorgeformte Dichtung vorliegen, d.h. als Endlosprofil, Band oder Rundschnur. Vorzugsweise handelt es sich bei der Matrix in einem solchen Fall um ein Kautschuk oder ein Elastomer.

5 Als Kautschuk können Nitrilkautschuk, hydrierter Nitrilkautschuk, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Copolymere aus Vinylacetat und Ethylen, sowie Terpolymere aus Ethylen, Propylen, und nicht konjugierten Dienen, natürliche Gummimischungen, Polybutadien, Polyisobutylen, Butylkautschuk, halogenierter Butylkautschuk, Copolymere aus Butadien mit einem oder mehreren polymerisierbaren, ethylenartigen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Styrol, Acetonitril, Methylmethacrylat, Polyacrylate, Polyether und Polymere substituierter Butadiene, wie z.B. Chlorbutadien und Isopren, sowie Mischungen verschiedener Kunststoffe erwähnt werden. Die matrixbildenden Kautschuke können zusätzlich zu Elastomeren vernetzt bzw. vulkanisiert sein. Vorzugsweise besteht die Matrix aus vulkanisiertem Naturkautschuk, vulkanisiertem cis-1,4-Polyisoprenkautschuk, vulkanisiertem Polybutadien, vulkanisierten statistisch copolymerisierte-Styrol-Dienkautschuken, vulkanisiertem Acrylatkautschuk, vulkanisierten Acrylnitril-Dientkautschuken, vulkanisiertem Ethylen-Propylen-Kautschuk, vulkanisiertem Isobutylen-Isoprenkautschuk, vulkanisiertem Ethylen-Propylen-Dienkautschuk, vulkanisiertem Epichlorhydrinkautschuk, vulkanisiertem Siliconkautschuk, vulkanisiertem Polysulfidkautschuk, vernetztem Polyurethan- sowie vernetzten thermoplastischen Elastomeren.

25 Geeignete Vernetzungsmittel oder Vulkanisationsmittel für Kautschuk und Vernetzungsmittel für Elastomere sind die dafür üblichen, d.h. z.B. Schwefel, Schwefelverbindungen, Peroxide oder dergleichen.

30 Besonders vorteilhaft ist es, die erfindungsgemäßen wasserquellenden Dichtungszusammensetzungen aufzuschäumen. Dies erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen, beispielsweise mit Hilfe von Treibmitteln wie Wasser, Ammoniumbicarbonat, Natriumbicarbonat oder organischen Treibmitteln, wie beispielsweise Sulfohydraziden oder Azodicarbonamiden. Es können sowohl offenporige Schäume als auch geschlossensorige Schäume hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird eine offenporige Schaumstruktur mit einer Dichte von 0,4 bis 2 g/cm³, ganz besonders bevorzugt von etwa 0,7 g/cm³.

Im Falle von pastösen oder flüssigen Dichtungsmassen, die erst an der Luft durch Feuchtigkeit aushärten, wird die Matrix regelmäßig durch unvernetzte Silikonöle, Polysulfide und/oder Polyurethanvopolymeren gebildet. Solche Materialien härten unter Feuchtigkeitseinfluss regelmäßig zu Polymeren mit elastomeren Eigenschaften aus. Ferner kann im Fall von pastösen oder flüssigen Dichtungsmassen eine Matrix verwendet werden, die aus zwei Komponenten besteht und nach dem Vermischen der Komponenten aushärtet.

Gegenüber bekannten Polymerzusammensetzungen bzw. wasserquellenden Dichtungszusammensetzungen haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Vorteil, dass das Quellvermögen gegenüber elektrolythaltigem Wasser, z.B. Meerwasser oder Zementwasser einerseits, und in Wasser mit sehr geringem Elektrolytgehalt, wie z.B. Regenwasser andererseits, vergleichbar sein kann. In stark salzhaltigen Wässern und besonders solchen mit mehrwertigen Ionen ist die Quellung häufig besser als mit üblichen Superabsorbentien oder wasserquellenden Dichtungsmassen nach dem Stand der Technik. Für die Praxis bedeutet dies, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mehrere Anforderungsprofile gleichzeitig erfüllen. Darüber hinaus bleibt das Quellvermögen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auch dann nahezu erhalten, wenn mehrere Nass-Trocken-Zyklen durchlaufen werden.

Häufig lassen sich den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch bekannte Superabsorber hinzufügen.

Anhand von Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass erfindungsgemäße Dichtungsmassen (hier sogenannte Quellgummis) nicht nur eine verbesserte Aufnahme bzw. Quellung gegenüber elektrolythaltigem Wasser, sondern auch gegenüber wiederholten Nass-Trocken-Zyklen mit elektrolythaltigem Wasser eine Beständigkeit der Quelleigenschaften zeigen.

Die verbesserte Aufnahme bzw. Quellung gegenüber elektrolythaltigem Wasser zeigt sich bereits bei sehr geringem Elektrolytgehalt, d.h. etwa bei einem Salzgehalt von unter 0,5 Gew.-%, insbesondere bei wiederholten Naß-Trocken-Zyklen. Dichtungsmassen nach dem Stand der Technik zeigen nämlich bereits nach wenigen Zyklen, insbesondere wenn das elektrolythaltige Wasser zwei- oder dreiwertige Ionen enthält, eine deutlich verschlechterte Quellfähigkeit. Bei erfindungsgemäßen Produkten zeigt sich regelmäßig eine Verbesserung hinsichtlich der Quellfähigkeiten bei wieder-

holten Nass-Trocken-Zyklen. Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte findet man aber auch bereits bei einmaliger Quellung mit elektrolythaltigem Wasser, das einen besonders hohen Salzgehalt aufweist, insbesondere bei Meerwasser mit einem Elektrolytgehalt von mehr als 1 Gew.-% bis hin zu 2 oder 4 Gew.-% (überwiegend einwertige Ionen neben einem kleineren Anteil zweiwertiger Ionen). Gegenüber vielen Produkten des Standes der Technik zeigen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine verbesserte Wasseraufnahme, wenn eine Dichtungszusammensetzung in Kontakt gebracht wird mit Meerwasser.

Diese Vorteile zeigen sich ganz besonders bei geschäumten Quellgummis.

Je nach eingesetzter Menge der Füllstoffe liegt die Dichte der aufgeschäumten Quellgummis im Bereich zwischen 0.01 g/cm^3 und 2.0 g/cm^3 . Als Füllstoffe können vor allem verwendet werden: gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Silicate, Sand, Mineralmehl wie Quarz, Talkum, Glimmer, Kreide, Kaolin, Leichtspat, Kalk, Dolomit; Basalt, Kieselgur, Baryt, Feldspat, Ruße, polymerer Hohlkugelpigmente, Holz, Holzmehl, Gummimehlstaub sowie quellfähige anorganische Tone wie Bentonite und derivatisierte Bentonite. Darüber hinaus können Polysaccharide, insbesondere Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginate, Carrageenan und ähnliche Verbindungen eingesetzt werden.

Zur Verzögerung der Aufquellung oder für andere Zwecke, wie z.B. verbesserte mechanische Eigenschaften, verbesserte Beständigkeit gegenüber Chemikalien wie z.B. organischen Lösungsmitteln, Säuren und Laugen, können auf die erfindungsgemäßen geformten Dichtungszusammensetzungen Beschichtungen aufgebracht werden. Diese Beschichtungen sind in der Regel zwischen 5 und $500 \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 20 und $300 \mu\text{m}$. Ein solcher Überzugsfilm kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Beispielsweise durch Beschichten in einem Tauchbad oder Besprühen. In der Praxis besonders vorteilhaft sind Mehrkomponentensysteme, welche sich aus zwei oder mehr Gummis mit unterschiedlichen Eigenschaften (einschließlich Kombinationen von Gummis mit mindestens einem Quellgummi oder Kombinationen unterschiedlicher Quellgummis) zusammensetzen lassen. Mit solchen Mehrkomponentensystemen ist es beispielsweise möglich, äußerst leistungsfähige Dichtungen herzustellen. Gegenüber bekannten Quellgummizusammensetzungen haben die erfindungsgemäßen Quellgummis den Vorteil, dass das Quellvermögen gegenüber elektrolythaltigen Wasser, z.B. Meerwasser oder Zementwasser einerseits, und in Wasser mit sehr gerin-

gem Elektrolytgehalt, wie z.B. Regenwasser, vergleichbar sein kann. Diese Eigenschaft macht es möglich eine größere Menge Superabsorber in die Elastomermatrix einzuarbeiten, denn bei konventionellen Superabsorbern kann es in Folge eines zu hohen Quelldrucks zu einem Zerfall der Quellgummis bei einem sehr hohen Anteil derselben kommen.

5

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5 Superabsorberherstellung mit inverser Suspensionspolymerisation

10 In einem 250 ml-Becherglas werden 9,5 g Methoxy-Polyethylenglykol-5000-Methacrylat (MPEG-5000-MA; Röhm AG) sowie 0,5 g Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 0,5 g Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) vorgelegt und dann 100 g Hydrauliköl hinzugegeben. Die Mischung wird unter Rühren mit einer Dissolverscheibe (350-500 Upm) auf 130°C erwärmt, bis das MPEG-5000-MA nach 5-10 min geschmolzen ist. Dann werden 0,4 g Azobisisobutyronitril (AIBN) zugegeben und die Mischung 2 h bei 130°C reagieren gelassen. Nach anschließendem Abkühlen wird der
15 entstandene Niederschlag über eine Fritte abgetrennt, mehrmals mit Petrolether gewaschen und 1 Tag bei 50°C getrocknet. Es bleibt ein feinkörniges Produkt zurück.

Beispiel 2

20 Superabsorberherstellung in Substanz

100 g einer 75 %-igen wässrigen Lösung von Methoxy-Polyethylenglykol-2000-Methacrylat (MPEG-2000-MA, Bisomer S20W, Laporte) und 0,118 g Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) sowie 2 g einer 25 %-igen Triethanolaminlösung werden in einem leeren Joghurtbecher vorgelegt. Dann werden 100 g einer frisch
25 angesetzten 2,5 %-igen Natriumperoxodisulfat (NPS)-Lösung hinzugegeben und die Stoffe gut vermischt. Nach 60 min hat sich ein Gel gebildet, welches dem Becher entnommen wird und nach Zerreiben 2 Tage bei 50°C getrocknet wird. Das so getrocknete Produkt wird auf eine Korngröße kleiner 0,8 mm gemahlen; größere Partikel werden abgesiebt.
30

Beispiel 3

Herstellen eines Quellgummis

a) Mischungsherstellung

Auf einem Laborwalzwerk, Hersteller: Schwabenthan, Berlin, wurde die Kautschukmischung für das Dichtungsmaterial hergestellt, wobei das Verhältnis der Drehzahlen von hinterer zu vorderer Walze (Friktion) ca. 1,2 betrug. Die vordere Walze drehte mit ca. 12 U/min; Walzentemperatur: 60 °C, Mastifikationszeit: 5 - 30 min.

100 Teile Naturkautschuk (SMR, Uniroyal Aachen) wurde bei einer Walzenbreite von ca. 3 mm auf die Walze gegeben. Der Walzenspalt wurde so lange verengt, bis ein zusammenhängendes Fell um die vordere Walze läuft. Zum beschleunigten Mastifizieren wurde der Kautschuk wiederholt mit einem Messer eingeschnitten. Die Mastifikation baute den Kautschuk ab und brachte damit die notwendige Konsistenz.

Nach der Mastifikation wurden 1,5 Teile Zinkoxid (aktiv), 2,5 Teile Schwefel (90 % kristallin), 0,1 Teile Dibenzothiozyldisulfid (Vulkazit DM, Bayer AG, Leverkusen), 1,2 Teile Zink-Diethyldithiocarbamat (Vulkazit LDA, Bayer AG, Leverkusen), 0,4 Teile Tetramethylthiuramdisulfid (Vulkazit Thiuram, Bayer AG, Leverkusen), 1 Teil Stearinsäure und 7,5 Teile Porofoor TSH Paste (Schaumbildner, Bayer AG, Leverkusen) sowie 2 Teile Chromoxidgrün GX Standard eingemischt.

Anschließend werden zu 50 Teilen dieser Kautschukmischung 25 Teile Kartoffelstärke (Fa. Müllers Mühle) und 25 Teile Superabsorber aus Beispiel 2, die vorher vermischt wurden, in Portionen eingemischt, wobei jeweils abgewartet wurde, bis die jeweilige Kartoffelstärke-Superabsorbermenge vom Kautschuk aufgenommen war. Das Fell wird bei einem Walzenspalt von 3 mm abgezogen.

b) Schäumen, Formen, Vernetzen

Die so gewonnenen Felle werden in ca. 1 - 1,5 cm breite Streifen geschnitten. Drei davon werden aufeinandergedrückt und in eine ca. 50 cm lange Schiene mit einem Querschnitt von 2 cm X 2 cm eingelegt. Die Form wird verschlossen und für 30 min bei 100 °C in den Ofen gelegt. Danach wird der Ofen auf 160°C (Dauer ca. 30 min) aufgeheizt. Anschließend wird die Form aus dem Ofen genommen, kurz abgekühlt

und das Band aus der Form entnommen. Die so gewonnenen Abdichtbänder weisen eine Rohdichte von $0,81 \text{ g/cm}^3$ auf. Sie weisen nach 6 Tagen eine Quellung von 130 Vol.-% in 4%-iger wässriger Kochsalzlösung und von 167 Vol.-% in gesättigter wässriger Ca(OH)_2 -Lösung (10 g/l) auf und nach 14 Tagen eine Quellung von 157 Vol.-% in 4%-iger wässriger Kochsalzlösung und von 200 Vol.-% in gesättigter wässriger Ca(OH)_2 -Lösung (10 g/l).

Beispiel 4

Die nach Beispiel 3a) gewonnenen Felle werden in einen Extruder Fa. Brabender, Duisburg, eingeführt, wobei sämtliche Heizzonen und die Düse auf 80°C eingestellt sind. Die Düse hatte einen Durchmesser von 3 mm, der Zylinder von 2,1 cm. Die Schnecke wurde mit 50 U/min gedreht. Das wurstförmige Extrudat wurde im Ofen für 30 min bei 100°C geschäumt und anschließend bei 160°C vulkanisiert.

Beispiel 5

Analog Beispiel 3 wurden Abdichtbänder hergestellt, jetzt allerdings mit 11 Teilen Kartoffelstärke und 50 Teilen Superabsorber aus Beispiel 2. Die so gewonnenen Abdichtbänder weisen eine Rohdichte von $0,75 \text{ g/cm}^3$ auf. Sie weisen nach 4 Tagen eine Quellung von 186 Vol-% in 4 %-iger wässriger Kochsalzlösung und von 230 Vol-% in gesättigter wässriger Ca(OH)_2 -Lösung (10 g/l) auf. Nach 14 Tagen weisen sie eine Quellung von 229 Vol-% in 4 %-iger wässriger Kochsalzlösung und von 300 Vol-% in gesättigter wässriger Ca(OH)_2 -Lösung (10 g/l) auf. Es zeigt sich, daß durch Erhöhen des Anteils des nach Beispiel 2 hergestellten Superabsorbers unter gleichzeitigem Reduzieren des Stärkeanteils die Quellung stark erhöht werden kann. Die Reißdehnung des Abdichtmaterials liegt bei 531 %.

Beispiel 6

25 g Hydroxyethylmethacrylat, 200 g MPEG-2000-MA, 2,5 g Etylenglykoldimethacrylat, 30 g einer wässrigen 25 %-igen Triethanolamin T85 (BASF)-Lösung, 25 g einer 40%-igen wässrigen Magnesiumacrylatlösung sowie 191,5 g Stärke werden in einem Becherglas vorgelegt. Dazu wird eine frisch angesetzte Lösung von 5 g Natriumperoxodisulfat in entionisiertem Wasser hinzugegeben und die Stoffe gut vermischt. Nach 1 h Reaktionszeit wird die Masse entnommen und bei 50°C im Umlufttrocken-

schränk getrocknet. Das sehr harte Material wird anschließend in der Kugelmühle auf Korngrößen unterhalb 1 mm zerkleinert.

Beispiel 7

a) Mischungsherstellung

5 Auf einem Laborwalzwerk, Hersteller: Schwabenthan, Berlin, wurde, bei einer Walzentemperatur von 70°C für die vordere Walze und 60°C für die hintere Walze, 50 g des vorher zerkleinerten EPDM-Kautschuks (Typ EPT 6250, Bayer AG) auf die Walzen gegeben und der Walzenspalt nach und nach auf 3 mm verringert, sowie der Kautschuk als Fell abgezogen. Anschließend wurden 50 g Naturkautschuk auf die Walzen
10 gegeben, langsam erwärmt und der Walzenspalt verringert, bis sich ein Fell abziehen lässt. Sobald sich ein homogenes Fell gebildet hatte, wurden 4 g Dioctylphthalat zugegeben und anschließend der EPDM-Kautschuk portionsweise zugegeben. Dabei wird das Fell immer wieder eingeschnitten und eingeschlagen durch die Walzen geführt.

15 Dann wurden 1,893 g Dicumylperoxid (Merck AG), 5 g Porofoor TSH (p-Toluolsulfonsäurehydrazid, Rhein Chemie Rheinbau GmbH) und 125 g des Superabsorbers aus Beispiel 6 zugemischt.

20 b) Schäumen, Formen, Vernetzen

Ca. 75 g des Felles werden in einer Fläche von 14 cm x 14 cm ausgeschnitten und in eine Form mit den gleichen Maßen 14 cm x 14 cm x 0,5 cm gelegt. Die Form wird geschlossen und zwischen die Platten einer Presse gelegt. Dann wird die Kautschukmischung eine halbe Stunde bei 100°C geschäumt (bei einem Schließdruck für
25 die Form von 100 bar) und anschließend 2 Stunden bei 160°C vulkanisiert. Nach Entnahme und Abkühlen der Form wird der geschäumte Gummi aus der Form genommen. Die so gewonnenen Quellgummis weisen eine Rohdichte von 0,5 – 0,9 g/cm³ auf, sowie hinsichtlich der Masse eine Quellung in 4 %-iger wässriger Kochsalzlösung von 132 % nach 14 Tagen. Es zeigt sich, dass beim Einmischen eines
30 stärkehaltigen Superabsorbers auch ohne Einmischen eines Polysaccharids in die Gummimischung eine hohe Quellrate erzielt wird.

Beispiel 8

35 a) Mischungsherstellung

Auf einem Laborwalzwerk, Hersteller: Schwabenthan, Berlin, wurde bei einer Walzen-
temperatur von 70°C für die vordere Walze und 60°C für die hintere Walze 50 g des
vorher zerkleinerten EPDM-Kautschuks (Typ EPT 6250, Bayer AG) auf die Walzen
gegeben und der Walzenspalt nach und nach auf 3 mm verringert sowie der Kau-
tschuk als Fell abgezogen. Anschließend wurden 50 g Naturkautschuk auf die Walzen
gegeben, langsam erwärmt und der Walzenspalt verringert, bis sich ein Fell abziehen
lässt. Sobald sich ein homogenes Fell gebildet hatte, wurden 4 g Dioctylphthalat zu-
getropft und anschließend der EPDM-Kautschuk portionsweise zugegeben. Dabei
wird das Fell immer wieder eingeschnitten und eingeschlagen durch die Walzen ge-
führt.

Dann wurden 1,4 g Dicumylperoxid (Merck AG), 5 g Porofor TSH (p-
Toluolsulfonsäure-hydrazid, Rhein Chemie Rheinbau GmbH) und 125 g des Superab-
sorbers aus Beispiel 6 zugemischt.

b) Schäumen, Formen, Vernetzen

Ca. 75 g des Felles werden in einer Fläche von 14 cm x 14 cm ausgeschnitten und in
eine Form mit den gleichen Maßen 14 cm x 14 cm x 0,5 cm gelegt. Die Form wird
geschlossen und zwischen die Platten einer Presse gelegt. Dann wird die Kau-
tschukmischung eine halbe Stunde bei 100°C geschäumt bei einem Schließdruck für
die Form von 100 bar und anschließend 2 Stunden bei 160°C vulkanisiert. Nach Ent-
nahme und Abkühlen der Form wird der geschäumte Gummi aus der Form genom-
men. Die so gewonnenen Quellgummis weisen eine Rohdichte von 0,5 – 0,9 g/cm³
auf sowie hinsichtlich der Masse eine Quellung in 4 %-iger wässriger Kochsalzlösung
von 176 % nach 4 Tagen. Es zeigt sich, dass eine geringere Vulkanisation zu einem
höheren Quellgrad im Quellgummi führt.

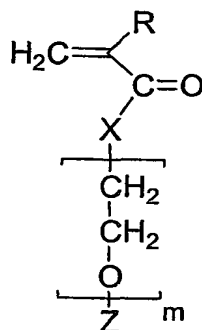
Beispiel 9

Analog Beispiel 3 wurden Abdichtbänder hergestellt, jetzt allerdings mit 63 Teilen
Superabsorber aus Beispiel 2 und ohne Stärke. Die so gewonnenen Abdichtbänder
weisen eine Rohdichte von 0,84 g/cm³ auf. Sie weisen nach 5 Tagen eine Quellung
von 400 Vol.-% in entionisiertem Wasser, von 300 Vol.-% in Meerwasser nach ASTM
D 1141-98 und von 375 Vol.-% in gesättigter wässriger Ca(OH)₂-Lösung (10 g/l) auf.
Es zeigt sich, dass die so gewonnenen Abdichtbänder in Medien mit sehr unter-
schiedlichem Elektrolytgehalt ähnliche Quellraten aufweisen. Ferner werden durch
das Weglassen der Stärke und die damit mögliche starke Erhöhung des Superabsor-

bers aus Beispiel 2 in kurzer Zeit extrem hohe Quellraten in elektrolythaltigen Wässern erreicht.

Ansprüche

1. Verwendung einer vernetzten Polymerzusammensetzung, die zumindest ein Polymer enthält, bei dem der Anteil der von nichtionischen hydrophilen Acrylaten oder Methacrylaten abgeleiteten Monomereinheiten mindestens 30 Mol-% ausmacht, wobei die nichtionischen hydrophilen Acrylate oder Methacrylate der allgemeinen Formel



entsprechen, worin R = H oder eine Methylgruppe, X = O oder NH, m = 3 bis 1.000 und Z = H oder C₁-C₄-Alkylrest entspricht,

als wasseraufnehmende Komponente in Beton oder Dichtungs- und Absorptionsmaterialien.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei m = 5 bis 200 .

3. Teilchenförmiges wasseraufnehmendes oder wasserquellendes Material, umfassend eine vernetzte Polymerzusammensetzung wie in einem der vorstehenden Ansprüche definiert.

4. Material nach Anspruch 3 mit einem Teilchendurchmesser von 5 bis 5000 µm.

5. Wasserquellende Dichtungszusammensetzung, umfassend eine Matrix und ein darin verteiltes, teilchenförmiges Material nach einem der vorstehenden Ansprüche 3 oder 4.

5 6. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die Matrix durch Kautschuke gebildet wird.

7. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 5 oder 6, wobei der Kautschuk zu einem Elastomer bzw. Gummi vulkanisiert oder vernetzt ist.

10

8. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 7, wobei eine offenporige Struktur mit einer Dichte von 0,01 bis 2 g/cm³ vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B24/32 C04B24/26 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 858 478 B (BASF AG) 19 January 2000 (2000-01-19) paragraphs '0014!', '0017!', '0020!', '0054!', '0060!', '0069!' -----	1-5, 8
Y		6, 7
X, P	WO 2004/006971 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ; HINTZ SANDRA (DE); BRUEGGEMANN HELMUT (DE)) 22 January 2004 (2004-01-22) page 4, lines 9-26 page 6, line 7 - page 8, line 6 page 20, lines 4-8 page 26, lines 4-10 ----- -/--	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2004

Date of mailing of the international search report

12/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003006

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 936 228 A (SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 18 August 1999 (1999-08-18) paragraphs '0001!, '0003!, '0020! - '0023!, '0032! -----	1-3
Y	WO 99/35208 A (DAHM JUERGEN ; DAETWYLER AG GUMMI & KUNSTSTOF (CH); PREISSER GUENTER () 15 July 1999 (1999-07-15) cited in the application the whole document -----	6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003006

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0858478	B	19-08-1998	DE 19540951 A1	07-05-1997
			DE 59604255 D1	24-02-2000
			WO 9717397 A1	15-05-1997
			EP 0858478 A1	19-08-1998
			ES 2142623 T3	16-04-2000
			JP 11514691 T	14-12-1999
			US 6136873 A	24-10-2000
WO 2004006971	A	22-01-2004	DE 10231356 A1	05-02-2004
			WO 2004006971 A2	22-01-2004
EP 0936228	A	18-08-1999	DE 19806482 A1	19-08-1999
			AT 245666 T	15-08-2003
			CA 2262068 A1	17-08-1999
			DE 59906315 D1	28-08-2003
			EP 0936228 A1	18-08-1999
			ES 2205612 T3	01-05-2004
			JP 11335426 A	07-12-1999
			US 6187887 B1	13-02-2001
WO 9935208	A	15-07-1999	DE 19800489 A1	15-07-1999
			AT 203560 T	15-08-2001
			AU 747546 B2	16-05-2002
			AU 2164899 A	26-07-1999
			CN 1427059 A	02-07-2003
			CN 1136284 B	28-01-2004
			DE 59900170 D1	30-08-2001
			WO 9935208 A1	15-07-1999
			EP 1044246 A1	18-10-2000
			ES 2161091 T3	16-11-2001
			ID 26564 A	18-01-2001
			JP 2002500259 T	08-01-2002
			US 6358580 B1	19-03-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B24/32 C04B24/26 C09K3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 858 478 B (BASF AG) 19. Januar 2000 (2000-01-19) Absätze '0014!', '0017!', '0020!', '0054!', '0060!', '0069!'	1-5, 8
Y	-----	6, 7
X, P	WO 2004/006971 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ; HINTZ SANDRA (DE); BRUEGGEMANN HELMUT (DE)) 22. Januar 2004 (2004-01-22) Seite 4, Zeilen 9-26 Seite 6, Zeile 7 - Seite 8, Zeile 6 Seite 20, Zeilen 4-8 Seite 26, Zeilen 4-10 ----- -/-	1-5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003006

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 936 228 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 18. August 1999 (1999-08-18) Absätze '0001!, '0003!, '0020! - '0023!, '0032! -----	1-3
Y	WO 99/35208 A (DAHM JUERGEN ; DAETWYLER AG GUMMI & KUNSTSTOF (CH); PREISSER GUENTER () 15. Juli 1999 (1999-07-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0858478	B	19-08-1998	DE	19540951 A1	07-05-1997
			DE	59604255 D1	24-02-2000
			WO	9717397 A1	15-05-1997
			EP	0858478 A1	19-08-1998
			ES	2142623 T3	16-04-2000
			JP	11514691 T	14-12-1999
			US	6136873 A	24-10-2000
WO 2004006971	A	22-01-2004	DE	10231356 A1	05-02-2004
			WO	2004006971 A2	22-01-2004
EP 0936228	A	18-08-1999	DE	19806482 A1	19-08-1999
			AT	245666 T	15-08-2003
			CA	2262068 A1	17-08-1999
			DE	59906315 D1	28-08-2003
			EP	0936228 A1	18-08-1999
			ES	2205612 T3	01-05-2004
			JP	11335426 A	07-12-1999
			US	6187887 B1	13-02-2001
WO 9935208	A	15-07-1999	DE	19800489 A1	15-07-1999
			AT	203560 T	15-08-2001
			AU	747546 B2	16-05-2002
			AU	2164899 A	26-07-1999
			CN	1427059 A	02-07-2003
			CN	1136284 B	28-01-2004
			DE	59900170 D1	30-08-2001
			WO	9935208 A1	15-07-1999
			EP	1044246 A1	18-10-2000
			ES	2161091 T3	16-11-2001
			ID	26564 A	18-01-2001
			JP	2002500259 T	08-01-2002
			US	6358580 B1	19-03-2002